



石炭酸ソーダ溶液分解塔の化学工学的研究：解析に必要な物性常数

その他（別言語等）のタイトル	Studies in Decomposition Column of Tar Acid Solution：Physical Properties for Analysis
著者	木村 一，宮城 宏吉
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	3
号	3
ページ	451-457
発行年	1960-06-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3135

石炭酸ソーダ溶液分解塔の化学工学的研究

— 解析に必要な物性常数 —

木村 一・宮城宏吉

Studies in Decomposition Column of Tar Acid Solution

— (Physical Properties for Analysis.) —

Hajime Kimura and Kokichi Miyagi

Abstract

The object of this study was to find experimentally the exact physical properties of the above mentioned system. The kind of physical properties observed are the density, viscosity, surface tension of sodium phenolate solutions, and the electromotive force, reaction heat of sodium phenolate-carbon dioxide systems, whose data are useful for the analysis of the above mentioned absorption kinetics and equipment designs. Diffusion coefficient are calculated, using such data obtained as above. The data are presented in Table to 2 and Figures to 8. Furthermore, some discussions are thermodynamically made on electromotive force or reaction heat.

I. 緒 言

筆者らは現在迄化成工場のタール酸分解塔の解析を、化学反応を伴う吸収研究の一端として石炭酸ソーダ溶液-炭酸ガス系について追究して来た。しかしながら此の反応の解析に必要な基礎的資料は殆んど報告されていない。著者らは先に本系の溶解度や分解塔設計に必要な特性値を順次報告して来たが¹⁾、それらの基礎となつた諸種の物性値の測定、ならびにそれを検討した結果を報告する。なお反応の進行中の物性値の測定は液分析方法の困難の為に精度は期し難い為、特別な場合を除いて石炭酸ソーダ溶液のみで測定を行ない此の数値を本反応系に適用した。

II. 測定方法および測定結果

実験試料 市販の1級水酸化ナトリウムを蒸溜水にて濃厚溶液をつくり、炭酸ソーダ等不純物を濾過除去後、脱炭酸ガス蒸溜水に溶解し水酸化ナトリウム溶液とし、これに市販の蒸溜石炭酸を当量溶解して調製した石炭酸ソーダ溶液を24時間放置して液体試料とした。又炭酸ガスは市販のボンベより脱塵器を通過した空気と混合し、洗気瓶、乾燥瓶を経て更に溶液温度

に変温して被吸収ガスとした。その他の試料は市販純品をそのまま使用した。測定又は計算数値を第1表, 第2表に括めた。

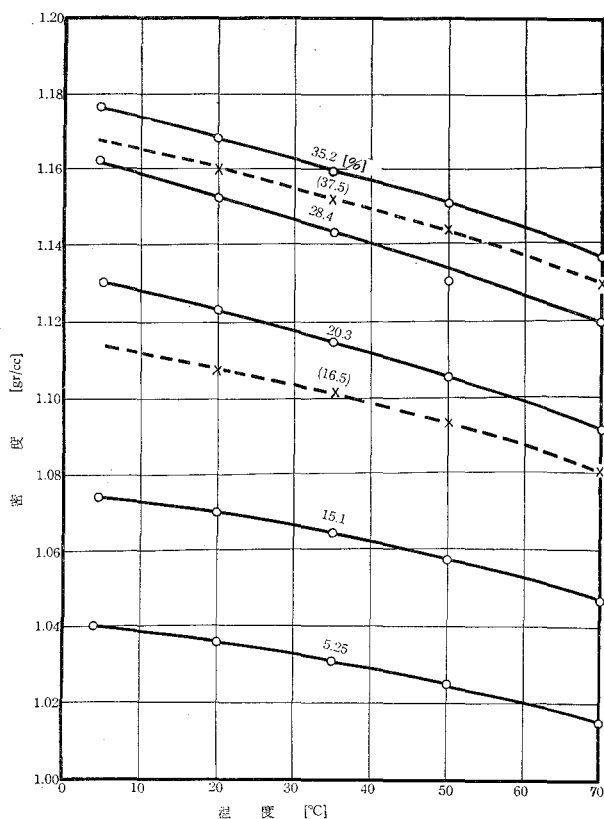
A 石炭酸ソーダ溶液の物性値

(i) 密 度

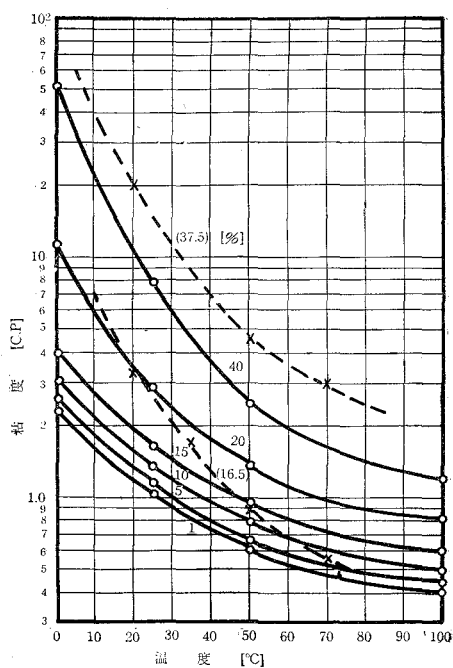
内容 5 ml の Ostwald-Sprengel 型ピクノメーターを用い, 各液濃度に於ける 4~70°C の密度を求めた。測定結果を第1図に示す。なおピクノメーターは揮発性の誤差を除去する為に磨り合せとし, 容器の温度膨脹誤差の為に石英製のものを用いた。結果は液濃度の影響を多く受け濃度 20% 以上になると密度は急増するが液, 温度の影響は略々濃度に無関係で一定であつた。

(ii) 粘 度

Ostwald 改良型毛細管粘度計を用い, 0~100 °C に於ける動粘度を測定した。此の場合 Washburn²⁾ らの指摘した誤差の原因は殆んど除去した。測定結果を第2図に示す。結果は温度に対して曲線で表わされ, Andrade の式³⁾ も成立しない会合性液体である事が明らかであ



第1図 密度-温度図表



第2図 粘度-温度図表

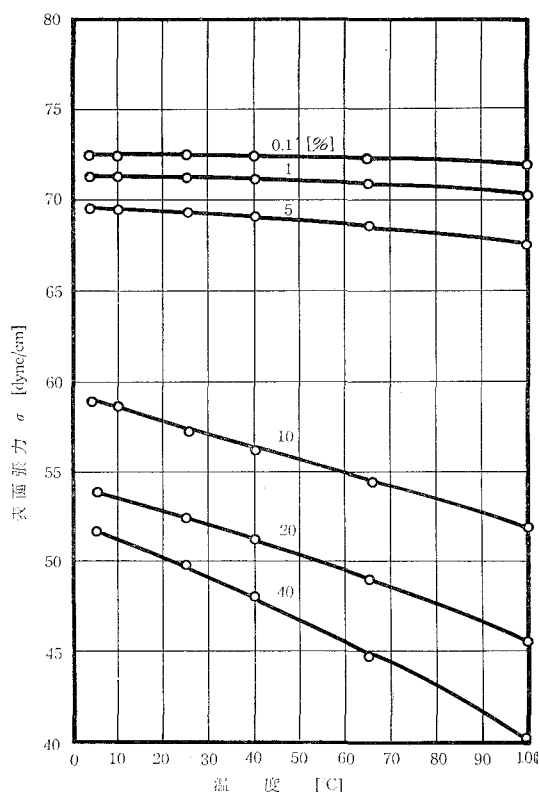
る。なお絶対粘度はこの動粘度に上述の密度を乗じて求め得る。

(iii) 表面張力

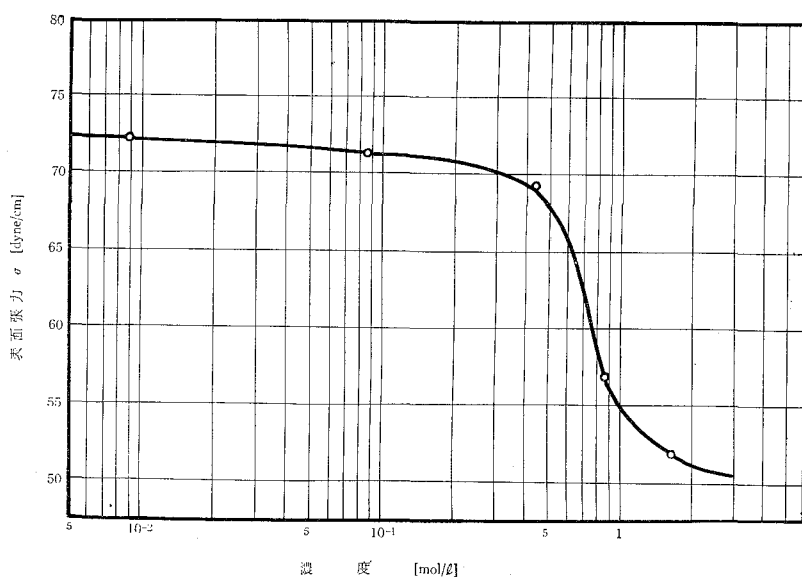
4種の径の異なつた硝子製の毛細管を用いた毛細管上昇法で測定を行ない、一部を Du Noüy の張力計でチェックをした。此の時毛細管の半径は此の操作により蒸溜水の表面張力を 25°C に於いて 71.8 dyne/cm として計算決定した。測定結果の一部を第3図に示す。すなわち、低濃度の場合には液温度の影響は少ないが高濃度になると液温度の上昇と共に急激に減少する特性を有している(第4図参照)。

(iv) 拡散係数

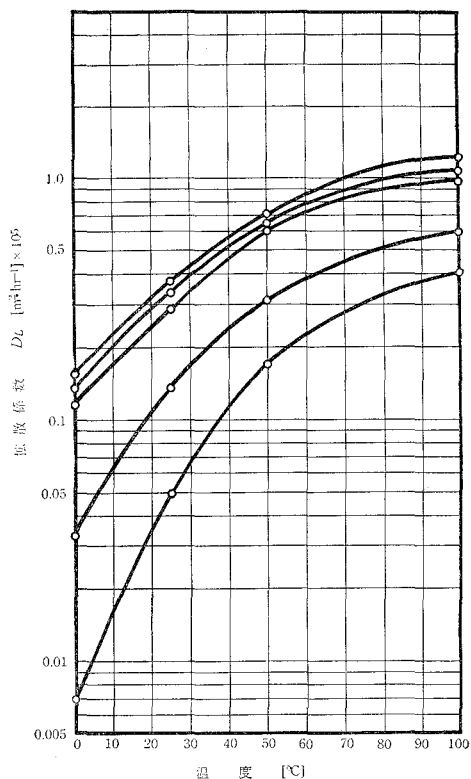
石炭酸ソーダ溶液中の炭酸ガスの拡散係数は測定方法の困難の為に計算にて得た値を用いた。すなわち液相中の拡散係数を求める式は粘度より求める場合や、表面張



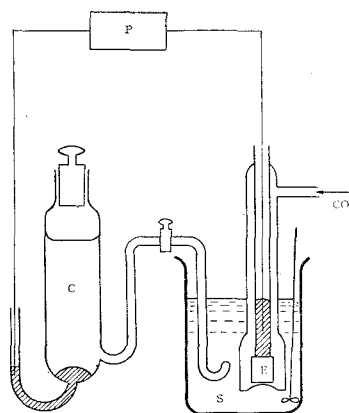
第3図 表面張力—温度図表



第4図 表面張力—濃度線図 (25°C)



第5図 拡散係数—温度図表



第6図 電位測定装置

力より求める方法等種々あるが、石炭酸ソーダの如き電解質の場合にはイオンの当量電気伝導度を用いた式が提出されている⁴⁾。しかし此の場合イオンの当量電気伝導度の各温度に於ける値を知らねばならない。本反応系に於いては溶液粘度より計算する Wilke の方法⁵⁾と併用して計算した。すなわち、電解質である点と溶媒和性の強い点を考慮し、25℃に於ける $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]$ のイオン電気伝導度を 3.3 mho とし、 $D_L = 1.09 \times 10^5$ を算出し、 $F = T/D\mu = 2.73 \times 10^7$ より Solvent factor $\phi = 1.5$ を Wilke 図より求め、同図から各温度に於ける拡散係数を算出した結果は第5図に示す。此の時溶質としての炭酸ガスの分子容は 34.0 とした。

B 石炭酸ソーダ溶液—炭酸ガス系

(i) 石炭酸ソーダ分解率に対する起電力の変化

第6図に示す如く、一定濃度の石炭酸ソーダ溶液を容器 S に満たし白金黒付白金板 E を電極として挿入する。これに KCl 飽和甘汞電極 C を照合しつつ、炭酸ガスを液に吸収させる。電極付近の液の攪拌を続ける時、恒温槽内で電池は定常状態に達し、両極間の電位差をポテンシヨメーター P で測定すれば一定の値を得る。此の時の液分析を行ない分解率を求める。此

の実験を液濃度，温度を変化して電位差を測定する。20°C，1 mol/l の値を第7図に示す。これは次節に示す反応熱の確認と共に，現在迄行なわれていなかった上記反応系の液分析方法に電位差法を応用する事を目的としている。また第7図の点線は分解率既知に液濃度を調整した試料を使用して起電力を測定した結果で略々良い一致を示している。図より知れる如く高い分解率の時，分解率の微小変化に対して起電力の変化が大である故電位差法による液分析法は極めて良好な事が示された。

(ii) 反 応 熱

前記装置で一定濃度に於いて測定した起電力の温度変化を求めれば第8図の如く緩慢な曲線となる。この曲線に $T=293^\circ\text{K}$ で切線を引けば $E=A-BT$ で

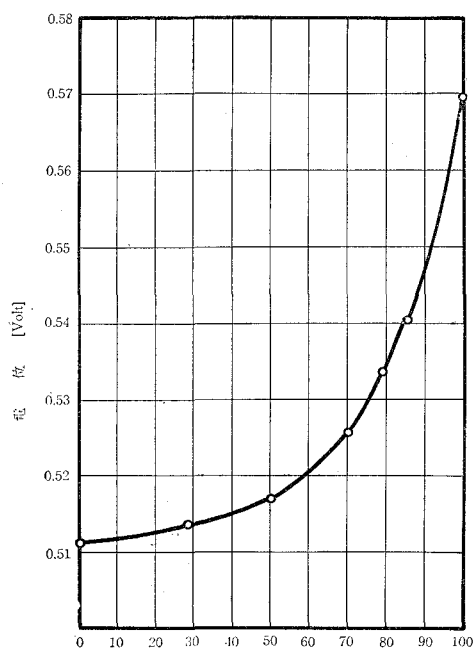
$$\Delta H_{293^\circ\text{K}} = -23.074 nA \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S_{293^\circ\text{K}} = 23.074 nB \text{ Kcal/mol deg}$$

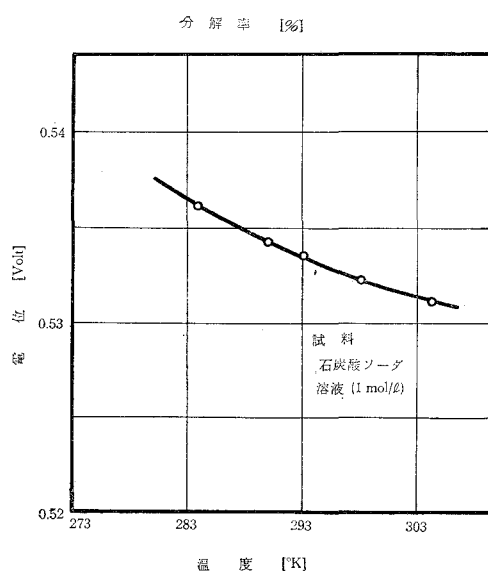
となり，此の系の反応熱 ΔH が求まる。図より

$$A=0.5104 \text{ volt}, B=-0.00034$$

であり $n=2$ とすれば反応熱 $\Delta H = -41.6 \text{ Kcal/mol}$ となる。なお熱力学的に $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]s$ の生成熱 37.1 Kcal/mol を計算し，NaOH による中和熱を 13.85 Kcal/mol と仮定して得た $[\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}]$



第7図 分解率対電位



第8図 電位の温度係数

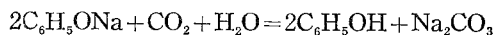
第1表 石炭酸ソーダ溶液の物性値
 d_t [-] μ_t [c.p] σ_t [dyne/cm] $D_L \times 10^5$ [cm², sec⁻¹] () 内の数字はタール酸

Wt %		温 度 (°C)										
		4	10	20	25	35	40	50	60	70	80	100
1.0	d	2.327			1.056			0.598				0.418
	μ	71.63	71.59		71.38		71.08		70.86		70.56	700.22
	σ	0.423			1.013			1.954				3.332
	D											
5.0	d	1.040		1.036		1.031		1.025		1.015		0.454
	μ	2.606			1.159			0.652				67.2
	σ	69.53	69.47		68.36		69.05		68.74		68.08	2.962
	D	0.375			0.926			1.775				
10.0	d	3.116			1.350			0.700				0.506
	μ	59.05	58.95		57.04		36.27		54.96		53.32	51.9
	σ	0.314			0.788			1.646				2.669
	D											
15.0	d	1.074		1.070		1.064		1.057		1.047		0.623
	μ	4.025			1.623			0.958				
	σ				0.657			1.213				2.221
	D	0.244										
(16.5)	d			(1.107)		(1.095)		(1.088)		(1.078)		
20.0	d	11.526			2.856			13.52				0.827
	μ	54.0	56.63		52.39		51.25		49.20		47.5	45.6
	σ	0.085			0.374			0.854				1.628
	D											
28.4 35.2 (37.5)	d	1.162		1.152		1.142		1.129		1.120		
	μ	1.179		1.166		1.159		1.150		1.136		
	σ			(1.161)		(1.150)		(1.142)		(1.130)		
	D											
40.0	d	52.054			8.009			2.508				1.210
	μ	51.2	51.0		50.0		48.0		48.0		42.3	40.05
	σ	0.019			0.133			0.461				1.111
	D											

第2表 分解率対尾位差

分 解 率 (%)	0	52	16.7	28.6	47.4	71.5	77.8	84.6	100
電 位 差 (volt)	0.5104	0.5121	0.5140	0.5136	0.5136	0.5252	0.5552	0.5402	0.5696

の生成熱 69.19 Kcal/mol を用い



の反応熱を求めれば -43.8 Kcal/mol となり上述の結果と略々一致する。

III. 結 言

反応機構の解析，装置設計上重要な石炭酸ソーダ溶液系の物性値を求め，これが工場実験並びに小規模実験に極めて良い一致を見た故報告した。

(昭和 35 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) 木村 一，竹内隆男：化学協会第 23 年会（於東京）（1958）
- 2) Washburn & Williams：J. Am. Chem. Soc., **35**, 732 (1913)
- 3) Andrade：Nature, **125**, 309 580 (1930)
- 4) Othmer & Thakar：I. E. C. **45**, 589 (1953)
- 5) Wilke：Chem, Eng. Progress, **45**, 218 (1949)

附記：実験を担当された幅口哲夫君に厚く感謝の意を表する。